

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11130807 A**(43) Date of publication of application: **18 . 05 . 99**

(51) Int. Cl.

C08F 4/642
C08F 10/06(21) Application number: **09296612**(22) Date of filing: **29 . 10 . 97**(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**(72) Inventor:
KANAMARU MASAMI
OKAMOTO TAKUJI
KANZAWA MITSUGI
TATSUMI FUMIO**(54) TRANSITION METALLIC COMPOUND, CATALYST FOR POLYMERIZING PROPYLENE, PRODUCTION OF PROPYLENE POLYMER USING THE SAME CATALYST AND PROPYLENE POLYMER**

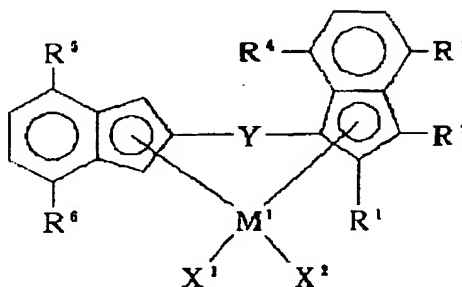
compound and then conducting the Witting reaction of the prepared compound.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound which is a catalyst component for polymerizing propylene capable of efficiently producing a propylene polymer having vinyl groups at molecular terminals.

SOLUTION: This compound is represented by the formula [R¹ to R⁴, X¹ and X² are each H, a halogen, a 1-20C hydrocarbon or the like; R⁵ and R⁶ are each a halogen, a 1-20C hydrocarbon, a 1-20C halogen-containing hydrocarbon or the like; Y is a 1-20C hydrocarbon, a 1-20C halogen-containing hydrocarbon or the like; M¹ is a group IV, VA or VIA transition metal of the periodic table), e.g. 1,2-ethanediyl[1-(4,7-diisopropylindenyl)] [2-(4,7-diisopropylindenyl)]hafnium(IV)dichloride. The compound represented by the formula is obtained by carrying out the Friedel-Crafts reaction of a raw material compound, providing an indanone derivative, reducing the carbonyl group, then dehydrating the resultant compound, converting the dehydrated compound into a monoformic acid ester of a diol, subsequently hydrolyzing and dehydrating the obtained



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-130807

(43)公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/642
10/06

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642
10/06

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平9-296612

(22)出願日 平成9年(1997)10月29日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社
東京都港区芝五丁目6番1号

(72)発明者 金丸 正実

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 岡本 卓治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 神澤 貢

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 巽 富美男

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74)代理人 弁理士 東平 正道

(54)【発明の名称】 遷移金属化合物、プロピレン重合用触媒、該触媒を用
重合体の製造方法およびプロピレン重

いたプロピレン
合体

(57)【要約】

【課題】 ポリプロピレンの物性改良に有用な分子末端
にビニル基を有するプロピレン重合体、およびそのプロ
ピレン重合体を効率よく製造する方法を提供すること。

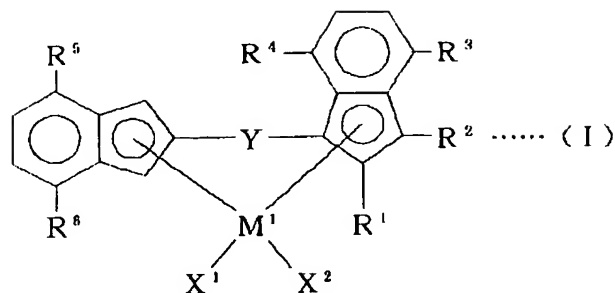
【解決手段】 1分子当たりの末端ビニル基数>0.6
であり、重量平均分子量が200ないし100,000
であるプロピレン重合体、および、(A)1,2-エタ
ンジイル(1-(4,7-ジイソプロピルインデニ
ル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル))
ハフニウム(IV)ジクロリド等の特定の遷移金属化合
物と、(B)(a)有機アルミニウムオキシ化合物およ
び(b)前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してカ
チオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少
なくとも一種と、場合により(C)有機アルミニウム化
合物とを含有するメタロセン系重合触媒を用い、プロピ
レン重合体を製造する。

1

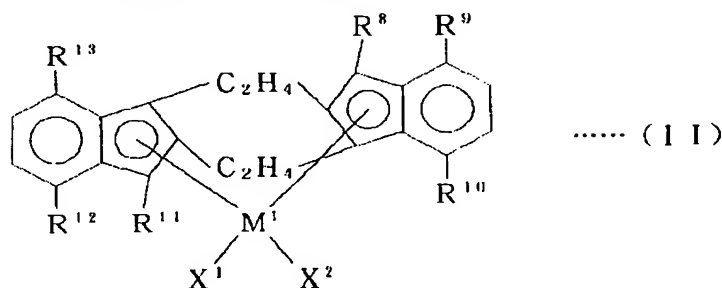
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、 R^1 と R^2 はたがいに結合して環を形成してもよい。 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、 Y は二つの配位子を結合する二価の基であって、炭素数1～20の炭*



(式中、 $R^8 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、 M' は周期律表ⅠⅤA、ⅤA、ⅥA族の遷移金属を示す。) で表わされる遷移金属化合物と、(B)

(a) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなることを特徴とするプロピレン重合用触媒の存在下、プロピレンを重合することを特徴とするプロピレン重合

2

* 化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-PR^7-$ 、 $-P(O)R^7-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ を示し、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M' は周期律表ⅠⅤA、ⅤA、ⅥA族の遷移金属を示す。) で表される遷移金属化合物。

【請求項2】 (A) 請求項1に記載の遷移金属化合物と、(B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなることを特徴とするプロピレン重合用触媒。

【請求項3】 (A) 請求項1に記載の遷移金属化合物と、(B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種、および (C) 有機アルミニウム化合物とを含有してなることを特徴とするプロピレン重合用触媒。

【請求項4】 請求項2または3記載のプロピレン重合用触媒の存在下、プロピレンを重合することを特徴とするプロピレン重合体の製造方法。

【請求項5】 一般式 (I I)

【化2】

体の製造方法。

【請求項6】 (A) 請求項5に記載の遷移金属化合物と、(B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種、および (C) 有機アルミニウム化合物とを含有してなることを特徴とするプロピレン重合用触媒の存在下、プロピレンを重合することを特徴とするプロピレン重合体の製造方法。

【請求項7】 請求項4ないし6のいずれかに記載のプロピレン重合体の製造方法により製造される、1分子当たりの末端ビニル基数 >0.6 であり、重量平均分子量が200ないし100,000であるプロピレン重合体。

【請求項8】 核磁気共鳴スペクトルの測定に基づくア

イソタクチックペンタッド分率（[mmmm]）が60%以上である請求項7記載のプロピレン重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレン重合用触媒成分として有用な遷移金属化合物、それを含有する高活性なプロピレン重合用触媒、その重合用触媒を用いて得られる分子末端にビニル基を有するプロピレン重合体、およびそのプロピレン重合体を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高活性可溶系オレフィン重合用触媒としては、遷移金属化合物とアルミノキサンとの組み合わせからなるものが知られている（特開昭58-19309号公報、特開昭60-217209号公報）。また、可溶系オレフィン重合用触媒の活性種としては、カチオン種が有用であることが報告されている（"J. Am. Chem. Soc.", 81, 81(1959); 82, 1953(1960); 107, 7219(1985)"）。また、この活性種を単離し、オレフィン重合に適用した例としては、"J. Am. Chem. Soc.", 108, 7410(1986)"、特表平1-502636号公報、特開平3-139504号公報、欧州公開特許第468651号などを、さらにこの活性種に有機アルミニウム化合物を併用した例として、特開平3-207704号公報、国際特許公開92-1723号などを、また、 $-SO_3R$ 基を含む配位子をもつ遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とからなるオレフィン重合用触媒の例として欧州公開特許第519746号等を挙げることができる。

【0003】また、長鎖分岐ポリオレフィンが高溶融粘度、機械特性に優れており、長鎖分岐ポリオレフィン製造のためには、末端にビニル基を有するポリオレフィンをマクロモノマーとして用いることが有効であると特表平1-502636号公報に記載されており、ポリエチレンに関して実施例も報告されている。しかしながら、長鎖分岐ポリプロピレンに関しての報告はない。

【0004】この長鎖分岐ポリオレフィン合成に使用される末端にビニル基を有するポリプロピレンを製造する遷移金属化合物触媒成分として、1, 2-エタンジイルビス（1-（4, 7-ジメチルインデニル））ジルコニウムジクロリドやイソプロピリデンビス（1-（3-*t*-ブチルインデニル））ジルコニウムジクロリド等が報告されている（"Polym. Prepr.", 38, 776(1997)"）。

【0005】しかしながら、この重合用触媒では末端ビニル基量が少ないため、分岐をもつポリオレフィン合成用マクロモノマー製造触媒としては十分ではなく、さらに、低圧下で製造することが必要なため活性も低いという問題があり、改良が望まれていた。また、特開平8-109214号公報に、プロピレンとプロピレン以外のオレフィンとを反応させることにより末端にビニル基を

有するプロピレン系低重合体を製造する方法が報告されているが、末端にビニル基を有するプロピレンとプロピレン以外のオレフィンの共二量体を製造することが目的であり、分岐をもつポリオレフィン合成用マクロモノマーを製造することは出来なかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、分子末端にビニル基を有するプロピレン重合体、および該重合体を効率よく製造できるプロピレン重合用触媒成分である遷移金属化合物、プロピレン重合用触媒並びにプロピレン重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

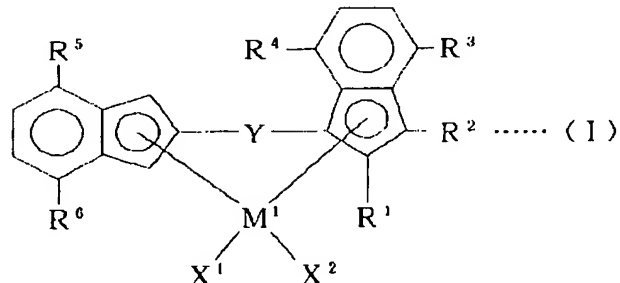
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の触媒系を用いて、プロピレン重合体を製造することにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は以下に示す遷移金属化合物、プロピレン重合用触媒、該触媒を用いたプロピレン重合体の製造方法およびプロピレン重合体を提供するものである。

（1）一般式（I）

【0008】

【化3】

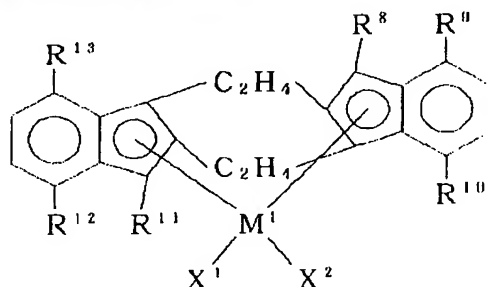


【0009】（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、 R^1 と R^2 はたがいに結合して環を形成してもよい。 R^5 , R^6 は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、Yは二つの配位子を結合する二価の基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-PR^7$

一、 $-P(O)R^7-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ を示し、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M^1 は周期律表IVA, VA, VIA族の遷移金属を示す。)で表される遷移金属化合物。

(2) (A) 請求項1に記載の遷移金属化合物と、
(B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および
(b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換するイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなることを特徴とするプロピレン重合用触媒。

(3) (A) 請求項1に記載の遷移金属化合物と、



..... (I I)

【0011】(式中、 $R^8 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、 M^1 は周期律表IVA, VA, VIA族の遷移金属を示す。)で表わされる遷移金属化合物と、

(B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および
(b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換するイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなることを特徴とするプロピレン重合用触媒の存在下、プロピレンを重合することを特徴とするプロピレン重合体の製造方法。

(6) (A) (5)に記載の遷移金属化合物と、(B)
(a) 有機アルミニウムオキシ化合物および(b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換するイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種、および
(C) 有機アルミニウム化合物とを含有してなることを特徴とするプロピレン重合用触媒の存在下、プロピレンを重合することを特徴とするプロピレン重合体の製造方法。

(7) (4) ないし (6) のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法により製造される、1分子当たりの末端ビニル基数>0.6であり、重量平均分子量が200ないし100,000であるプロピレン重合体。

(8) 核磁気共鳴スペクトルの測定に基づくアイソタク※50

* (B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および
(b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換するイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種、および(C) 有機アルミニウム化合物とを含有してなることを特徴とするプロピレン重合用触媒。

(4) (2) または (3) 記載のプロピレン重合用触媒の存在下、プロピレンを重合することを特徴とするプロピレン重合体の製造方法。

(5) 一般式 (I I)

【0010】

【化4】

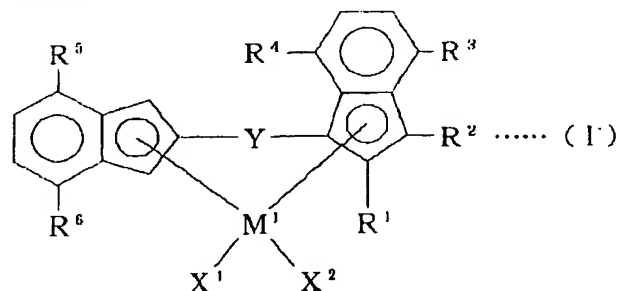
※チックペンタッド分率([mmmm])が60%以上である(7)記載のプロピレン重合体。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の遷移金属化合物は、前記一般式(I)に示される構造を有する新規な化合物である。すなわち、

【0013】

【化5】



..... (I')

【0014】前記一般式(I)において、 $R^1 \sim R$

$R^1 \sim R$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体例としては水素原子の他に、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1~20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラ

キル基などが挙げられ、また炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基としては、トリフルオロメチルなどの上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。さらに、トリメチルシリル基、ジメチル(ｔ-ブチル)シリル基などのケイ素含有基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基などの酸素含有基または窒素含有基を挙げることができる。また、 R^1 と R^2 はたがいに結合してフルオレンなどの環を形成してもよい。 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。具体例としては、水素原子を除く上記 $R^1 \sim R^4$ で挙げられた基が挙げられる。 R^1 、 R^2 としては、水素および炭素数6以下のアルキル基が好ましく、水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、水素がさらに好ましい。また、 $R^3 \sim R^6$ としては、炭素数6以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、イソプロピル基がさらに好ましい。

【0015】 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体例としては、前記 $R^1 \sim R^4$ で挙げられた基が挙げられる。 Y は二つの配位子を結合する二価の基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-PR^7-$ 、 $-P(O)R^7-$ 、 $-BR^7-$ または $-AlR^7-$ を示し、 R^7 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示す。具体例としては、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロヘキシリデン、1,2-シクロヘキシレン、ジメチルシリレン、テトラメチルジシリレン、ジメチルゲルミレン、メチルボリリデン($CH_3-B=$)、メチ*

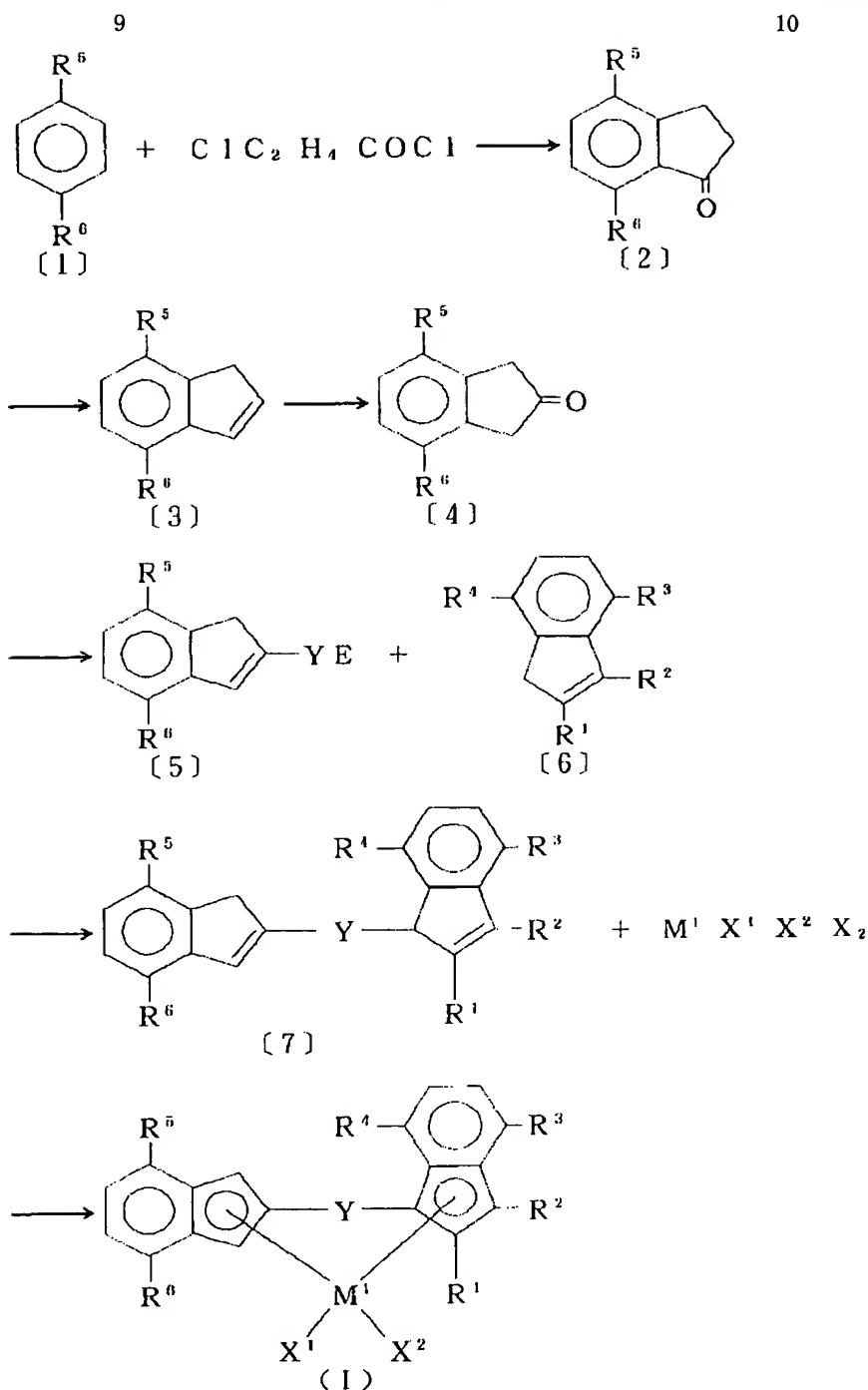
*ルアルミリデン($CH_3-Al=$)、フェニルホスフィリデン($Ph-P=$)、フェニルホスホリデン($PhPO=$)、1,2-フェニレン、ビニレン($-CH=CH-$)、ビニリデン($CH_2=C=$)、メチルイミド、酸素($-O-$)、硫黄($-S-$)などがあり、これらの中でも、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデンが、合成の容易さ、収率の点で好ましい。

【0016】 M^1 は周期律表IVA, VA, VIA族の遷移金属を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、, バナジウム、クロムなどが挙げられるが、これらの中でIVA族元素であるチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムが好ましく、特にハフニウムが好適である。前記一般式(I)で示される遷移金属化合物の具体例としては、1,2-エタンジイル(1-(4,7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド、1,2-エタンジイル(9-フルオレニル)(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン(1-(4,7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド、1,2-エタンジイル(1-(4,7-ジメチルインデニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド、1,2-エタンジイル(9-フルオレニル)(2-(4,7-ジメチルインデニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン(1-(4,7-ジメチルインデニル))(2-(4,7-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリドなど、および、これらの化合物におけるハフニウムをジルコニウムまたはチタニウムに置換したものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、他の族の金属元素の類似化合物であってもよい。

【0017】本発明の遷移金属化合物は、任意の方法によって合成することができる。代表的な合成経路は、下記のとおりである。

【0018】

【化6】



E : ハロゲン原子等脱離基

X : ハロゲン原子

【0019】この合成経路において、原料化合物〔1〕は市販されているか、または公知のアルキル化、ハロゲン化等により得ることができる。化合物〔1〕に対して、例えば、“Synthesis, 222(1980)”記載の方法と同様な方法でフリーデル・クラフツ反応により、インダノン誘導体〔2〕を得て、カルボニル基を還元後、脱水すると、化合物〔3〕が得られる。この化合物〔3〕を、例えば、“Organic Syntheses Collective Volume V” pp.6

47記載の方法と同様な方法で、ジオールのモノギ酸エステルとし、次いで加水分解脱水することにより、化合物〔4〕に導くことができる。化合物〔1〕に対して、例えば、“Can. J. Chem. 55, 562(1977)”記載の方法と同様な方法でウィチヒ反応により、結合基Yの前駆体を導入した後、結合基Yとし、さらに、例えば、“有機化学実験の手引き3—合成反応〔I〕—”132頁(化学同人)記載の方法と同様な方法で脱離基Eを導入し、得ら

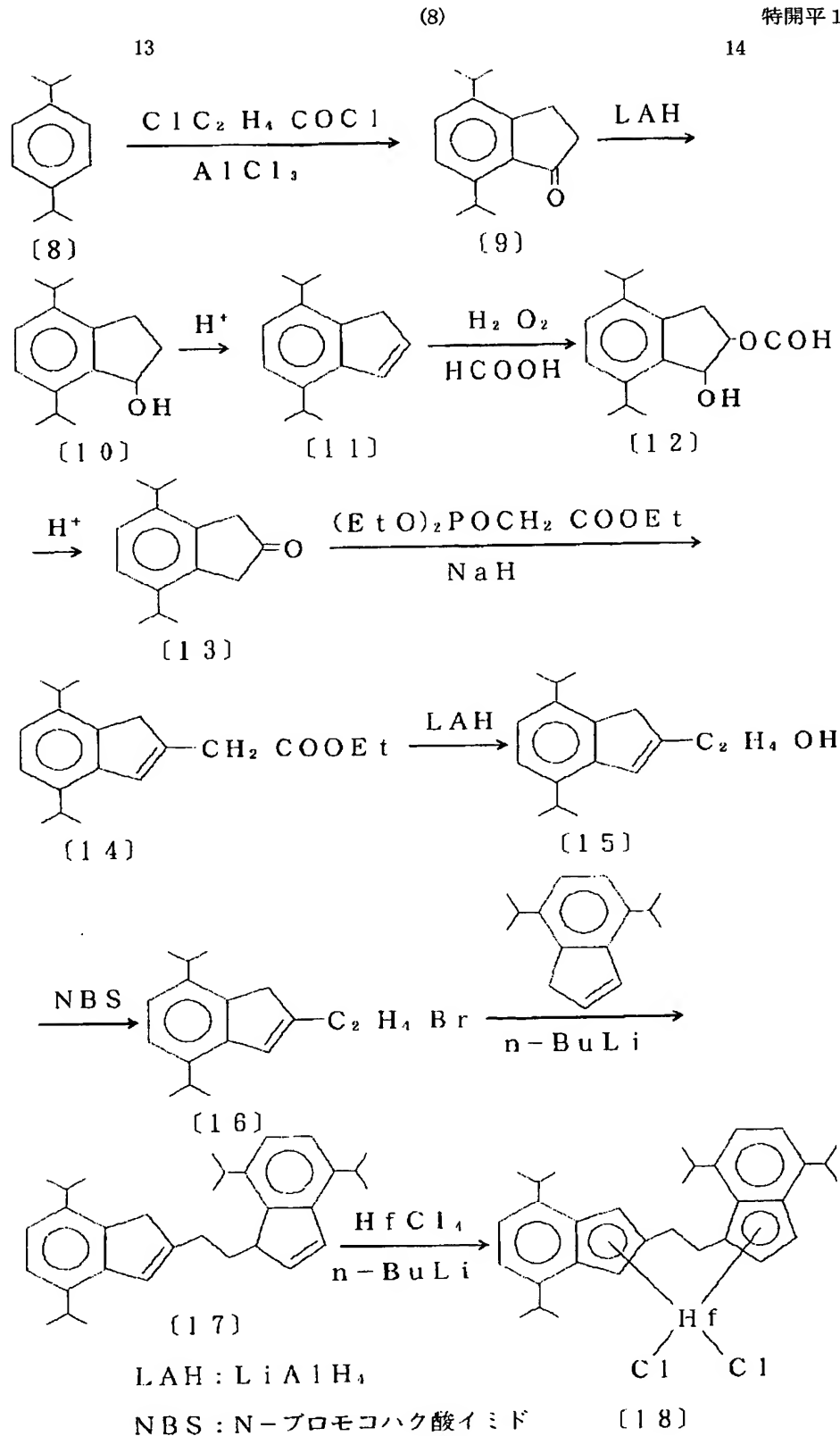
れた化合物〔5〕と、化合物〔3〕と同様な製法にて製造できる化合物〔6〕とを、反応させることにより、一般式（I）で表される遷移金属化合物の配位子である化合物〔7〕を得ることができる。この化合物〔7〕を、例えば、"J. Organomet. Chem. 369, 359(1989)"記載の方法と同様な方法、すなわち、対応する置換シクロアルケニル陰イオンと前記M¹のハライドとの反応により、 *

* 一般式（I）で表される遷移金属化合物を得ることができる。

【0020】具体例としては、次のような合成経路を挙げることができる。

【0021】

【化7】



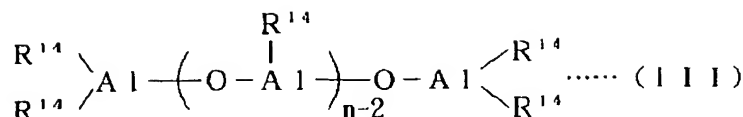
【0022】本発明のプロピレン重合用触媒は、(A) 前記一般式 (I) で示される遷移金属化合物と、(B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b) 前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、場合により (C) 有機アルミニウム化合物とを含有

する触媒である。上記重合用触媒において、(A) 成分として用いられる一般式 (I) で示される遷移金属化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】(a) 成分のアルミノキサンとしては、下記一般式 (I I I)

【0024】

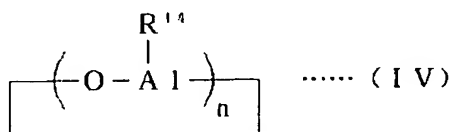
【化8】



【0025】(式中、 R^{14} は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基またはハロゲン原子を示し、 n は重合度を示し、通常2~50、好ましくは2~40の整数である。なお、各 R^{14} は同じでも異な

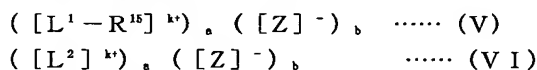
【0026】

【化9】



【0027】(式中、 R^{14} および n は、前記と同じである。)で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。前記アルミノキサンの製造方法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法を挙げることができるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】一方、(b)成分としては、前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(V)、(VI)



(ただし、 L^2 は M^2 、 $R^{16}R^{17}M^3$ 、 R^{18} 、Cまたは $R^{19}M^3$ である。)

(V)、(VI)式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ または $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち $[M^4 G^1 G^2 \cdots G^f]^-$ (ここで、 M^4 は周期律表第5~15族元素、好ましくは周期律表第13~15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2

~40のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数7~40のアルキルアリール基、炭素数7~40のアリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基または炭素数2~20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち二つ以上が環を形成してもよい。 f は $[(中心金属M^4の原子価)+1]$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は酸解離定数の逆数の対数(pKa)が-10以下のプレンステッド酸単独またはプレンステッド酸およびルイス酸の組合わせの共役塩基、または一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^{15} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基を示し、 R^{16} および R^{17} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{18} は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基またはアラルキル基を示す。 R^{19} はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^{15}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1~3の整数、 a は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第1~3、11~13、17族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第7~12族元素を示す。)で表わされるものを好適に使用することができる。

【0029】ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブプロモ-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【0030】 R^{15} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができる。 R^{16} 、 R^{17} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 R^{18} の具体例としては、

フェニル基, p-トリル基, p-メトキシフェニル基等を挙げることができ、R¹⁹の具体例としては、テトラフェニルポリフィリン、フタロシアン、アリル基、メタリル基などを挙げることができる。また、M²の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, I₃などを挙げることができ、M³の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げることができる。

【0031】また、[Z¹]⁻、すなわち[M⁴G¹G²...G^f]⁻において、M⁴の具体例としては、B, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはBおよびAlを挙げることができる。また、G¹, G²~G^fの具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基またはアリールオキシ基として、メトキシ基、エトキシ基, n-ブトキシ基, フェノキシ基など、炭化水素基として、メチル基, エチル基, n-プロピル基, イソプロピル基, n-ブチル基, イソブチル基, n-オクチル基, n-エイコシル基, フェニル基, p-トリル基, ベンジル基, 4-t-ブチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子として、フッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として、p-フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタクロロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基, ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基として、ペンタメチルアンチモン基, トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシニル基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニルホウ素基などを挙げることができる。

【0032】また、非配位性のアニオン、すなわちpK_aが-10以下のブレンステッド酸単独またはブレンステッド酸およびルイス酸の組合わせの共役塩基[Z²]⁻の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF₃SO₃)⁻, ビス(トリフルオロメタンスルホン)メチルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホン)ベンジルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホン)アミド, 過塩素酸アニオン(ClO₄)⁻, トリフルオロ酢酸アニオン(CF₃COO)⁻, ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF₆)⁻, フルオロスルホン酸アニオン(FSO₃)⁻, クロロスルホン酸アニオン(ClSO₃)⁻, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO₃/SbF₅)⁻, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化ヒ素(FSO₃/AsF₅)⁻, トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン(CF₃SO₃/SbF₅)⁻などを挙げることができる。

【0033】このような(b)成分化合物の具体例とし

ては、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニルホウ酸トリ-n-ブチルアンモニウム, テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム, テトラフェニルホウ酸テトラエチルアンモニウム, テトラフェニルホウ酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニルホウ酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム, テトラフェニルホウ酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラフェニルホウ酸トリフェニル(メチル)アンモニウム, テトラフェニルホウ酸トリメチルアニリニウム, テトラフェニルホウ酸メチルピリジニウム, テトラフェニルホウ酸ベンジルピリジニウム, テトラフェニルホウ酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリエチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリ-n-ブチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリ-n-ブチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸テトラエチルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルジフェニルアンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニル(メチル)アンモニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ジメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリメチルアニリニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチルピリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジルピリジニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸ベンジル(2-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸メチル(4-シアノピリジニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス[ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニルホウ酸フェロセニウム, テトラフェニルホウ酸銀, テトラフェニルホウ酸トリチル, テトラフェニルホウ酸テトラフェニルポリフィリンマンガ、ン, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸銀, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリチル, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸リチウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホ

ウ酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸テトラフェニルポリリンマンガン、テトラフルオロホウ酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀、ヘキサフルオロヒ素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

【0034】この（b）成分は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の重合用触媒における（A）成分と（B）成分との使用割合は、

（B）成分として（a）成分を用いた場合には、モル比で、好ましくは1：1～1：1、000、000、より好ましくは1：10～1：10、000、（b）成分を用いた場合には、モル比で、好ましくは10：1～1：100、より好ましくは2：1～1：10である。また、（B）成分としては、（a）および（b）などを単独または二種以上組み合わせ用いることもできる。

【0035】本発明の重合用触媒は、前記の（A）成分および（B）成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、（A）成分、（B）成分および（C）有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（V I I）



（式中、 R^{20} は炭素数1～10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 ν は1～3の整数である。）で示される化合物が用いられる。

【0036】前記一般式（V I I）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等を挙げることができる。これらの有機アルミニウム化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。前記（A）成分と

（C）成分との使用割合は、モル比で、好ましくは1：1～1：10、000、より好ましくは1：5～1：2、000、さらに好ましくは1：10～1：1、000である。この（C）成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

【0037】本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。この担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体および有機担体のいずれをも用いることができるが、特にモルロジー制御の点から無

機酸化物担体またはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどを挙げることができる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $MgR^{21}_xX^y$ で表わされるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{21} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^y はハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{21} および X^y はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

【0038】また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。本発明において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類および製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きくと重合体中の粗大粒子が増大し高密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常1～1、000 m^2/g 、好ましくは50～500 m^2/g 、細孔容積は通常0.1～5 cm^3/g 、好ましくは0.3～3 cm^3/g である。比表面積または細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積および細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（“J. Am. Chem. Soc.”, 60, 309(1938)参照）。さらに、上記担体は、通常150～1,000℃、好ましくは200～800℃で焼成して用いることが望ましい。

【0039】触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、（A）成分および（B）成分の少なくとも一方を、好ましくは（A）成分および（B）成分の両方を担持させるのが望ましい。この担体に、（A）成分および（B）成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば、①（A）成分および（B）成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物またはハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で

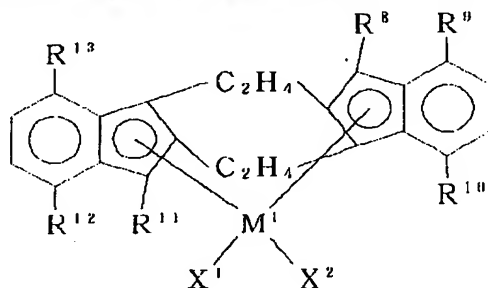
(A) 成分および (B) 成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と (A) 成分および/または (B) 成分と有機アルミニウム化合物またはハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④ (A) 成分または (B) 成分を担体に担持させたのち、(B) 成分または (A) 成分と混合する方法、⑤ (A) 成分と (B) 成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥ (A) 成分と (B) 成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記の反応において、

(C) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することも

【0040】このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。また、本発明においては、(A) 成分および (B) 成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば、(A) 成分および (B) 成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記 (C) 成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧 $\sim 20 \text{ kg/cm}^2$ 加えて、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ で1分 ~ 2 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0041】本発明においては、前記 (a) 成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは1:0.5 \sim 1:1,000、より好ましくは1:1 \sim 1:50とするのが望ましく、(b) 成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは1:5 \sim 10,000、より好ましくは1:10 \sim 1:500とするのが望ましい。触媒成分 (B) として二種以上を混合して用いる場合は、各

(B) 成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内に*



【0043】で表わされる遷移金属化合物と、(B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、場合により (C) 有機アルミニウム化合物とを含有する重合触媒を用いて、プロピレンの重合を好適に行うことができる。上記一般式 (I I) で表される遷移金属化合物は二重架橋型錯体である。前記一般式 (I I) において、 $R^8 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1 \sim 20の炭化水素基、炭素数1 \sim 20のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ

*あることが望ましい。また、(A) 成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは1:5 \sim 1:10,000、より好ましくは1:10 \sim 1:500とするのが望ましい。この (B) 成分 ((a) 成分または (b) 成分) と担体との使用割合、または (A) 成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常2 \sim 200 μm 、好ましくは10 \sim 150 μm 、特に好ましくは20 \sim 100 μm であり、比表面積は、通常20 \sim 1,000 m^2/g 、好ましくは50 \sim 500 m^2/g である。平均粒径が2 μm 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200 μm を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が20 m^2/g 未満であると活性が低下することがあり、1,000 m^2/g を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05 \sim 10g、特に0.1 \sim 2gであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な製造方法とすることができる。本発明のプロピレン重合体の製造方法によると、上述した (A) 前記一般式 (I) で示される遷移金属化合物と、(B) (a) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b) 前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、場合により (C) 有機アルミニウム化合物とを含有する重合用触媒、または、一般式 (I I)

【0042】

【化10】

含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体例としては水素原子の他に、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1 \sim 20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラキル基などが挙げられ、また炭素数1 \sim 20のハロゲン含有炭化水素基としては、トリフルオロメチルなどの上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン

原子で置換された基が挙げられる。さらに、トリメチルシリル基、ジメチル（*t*-ブチル）シリル基などのケイ素含有基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基などの酸素含有基または窒素含有基を挙げることができる。 $R^8 \sim R^{12}$ としては、水素および炭素数6以下のアルキル基が好ましく、水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、水素がさらに好ましい。 X^1 、 X^2 および M^1 は、前記と同じである。また、(B)成分および(C)成分については、上述した重合用触媒と同じである。

【0044】前記一般式(I I)で表されるインデニル骨格を有する遷移金属化合物の例としては、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4, 5-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4-イソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(5, 6-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(4-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリドなどおよびこれらの化合物におけるハフニウムをジルコニウムまたはチタンに置換したものを挙げることができる。

【0045】本発明においては、この(a)成分の遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明においては、原料モノマーとしてプロピレンが使用されるが、50モル%以下の炭素数2~20の α -オレフィンと共重合することも可能である。この α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、スチレン、*p*-メチルスチレン、イソプロピルスチレン、*t*-ブチルスチレンなどを挙げることができる。

【0046】本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。重合

条件については、重合温度は通常-100~250℃、好ましくは-50~200℃、より好ましくは0~130℃である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)が好ましくは1~10⁸、特に100~10⁵となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分~10時間、反応圧力は好ましくは常圧~200kg/cm²G、特に好ましくは常圧~100kg/cm²Gである。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、プロピレンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0047】本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、例えばエチレン、炭素数3~20の α -オレフィン、またはこれらの混合物などを挙げることができるが、この重合において用いるモノマーと同じオレフィンを用いることが有利である。また、予備重合温度は、通常-20~200℃、好ましくは-10~130℃、より好ましくは0~80℃である。予備重合においては、溶媒として、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135℃デカリン中で測定)が0.1デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1~10,000g、特に10~1,000gとなるように条件を調整することが好ましい。このようにして、本発明のプロピレン重合体を効率よく得ることができる。

【0048】本発明のプロピレン重合体は、上記のプロピレン重合体の製造方法により製造される、1分子当たりの末端ビニル基数>0.6で、重量平均分子量が200ないし100,000であるオレフィン重合体であり、さらに、核磁気共鳴スペクトルによるアイソタクチックペンタッド分率([mmmm])が60%以上である前記のオレフィン重合体である。

【0049】本発明によるプロピレン重合体の特性のう

10

20

30

40

50

ち、1分子当たりの末端ビニル基数は次のような方法に従った赤外吸収スペクトルの測定結果に基づき算出する。すなわち、プロピレン重合体を約100 μ mのフィルムとし、日本分光(株)製IR-810型赤外分光光度計にて、907 cm^{-1} のピークの透過率を測定し、1000炭素原子当たりの末端ビニル基数を算出し、さらに、1分子当たりの末端ビニル基数を算出する。算出には以下の式にて行う(「高分子分析ハンドブック」日本分析化学会編、240頁参照)。

$$\text{【0050】 } n_{1000} = 1.14 \times \log(I_0/I) \times (1/(D \times T))$$

$$n_{\text{chain}} = n_{1000} \times Mn / 14000$$

式中、各記号は次の内容を示す。

n_{1000} : 1000炭素原子当たりの末端ビニル基数

n_{chain} : 1分子当たりの末端ビニル基数

I_0 : ベースラインの透過率

I : 907 cm^{-1} の透過率

D : 重合体の密度(g/cm^3)

T : フィルムの厚さ(mm)

Mn : 数平均分子量

本発明による1分子当たりの末端ビニル基数は0.6より大であり、好ましくは0.7より大である。さらに好ましくは0.8より大である。

【0051】上記の特性を充足する本発明のオレフィン重合体は、分子末端が選択的にビニル基を含有していることを示している。また、重量平均分子量(Mw)および上記の数平均分子量(Mn)は次のような方法に従ったゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定結果に基づき算出する。すなわち、ポリマー濃度0.1重量/容量%の1, 2, 4-トリクロロベンゼン(BHT 300ppmを含む)溶液240 μ lを用い、カラムは混合ポリスチレンゲルカラム(たとえば東ソー(株)社製GMH6HT)を使用し、145 $^{\circ}\text{C}$ 、流速1.0 ml/min にて測定することによって求める。検出には赤外検出器を使用し、波長3.41 μm が用いられる。

【0052】本発明による重量平均分子量(Mw)は200~100,000であり、好ましくは5,000~30,000である。本発明に係るオレフィン重合体の特性のうち、アイソタクチックペンタッド分率([mmmm])は次のような方法に従った ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定結果に基づき算出される。すなわち、ポリマー200mgを135 $^{\circ}\text{C}$ で1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(C_6D_6)=9/1重量比の混合溶媒3mlへ溶解したサンプルを用い、500MHz、130 $^{\circ}\text{C}$ 、積算回数10,000回で測定することによって求める。測定装置としては、たとえば日本電子(株)社製Lambda-500 NMR測定装置が用いられる。

【0053】本発明で用いられる「アイソタクチックペ

ンタッド分率([mmmm])とはエイ・ザンベリ(A. Zambelli)等の“Macromolecules, 6, 925 (1973)”で提案された ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位での、アイソタクチック分率を意味する。また、本 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイ・ザンベリ(A. Zambelli)等の“Macromolecules, 8, 687 (1975)”で提案された帰属に従った。

【0054】本発明によるオレフィン重合体の特性であるアイソタクチックペンタッド分率([mmmm])は上記したように、ポリプロピレン分子中の全プロピレンモノマー単位において存在する5個連続してメソ結合をしているプロピレンモノマー単位の割合である。したがってアイソタクチックペンタッド分率([mmmm])が高いほどアイソタクチック性が高いことを示す。本発明のポリプロピレンの特性は、アイソタクチックペンタッド分率([mmmm])が60.0%以上であることであり、好ましくは70.0%以上、さらに好ましくは80.0%以上である。

【0055】上記の特性を充足する本発明のプロピレン重合体は、高度に制御されたメソ結合連鎖からなる、高いアイソタクチック性を示すものである。

【0056】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。なお、プロピレン重合体の各物性は、融点を除き明細書本文に記載している方法に従って測定した。融点は、パーキン・エルマー社製のDSC7型示差走査熱量分析計を用いてプロピレン重合体を室温から10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温条件下、220 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、同温度にて3分間保持後、-10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて0 $^{\circ}\text{C}$ まで降温し、同温度にて3分間保持した後、10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて150 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温するという条件下で測定した。

【実施例1】1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウム(IV)ジクロリドの製造

(1) 4, 7-ジイソプロピル-1-インダノンの製造
水酸化ナトリウム水溶液トラップへ接続した1リットルの三つ口フラスコへ、p-シメン48.7g(0.3mol)、2-クロロプロピオニルクロリド38.0g(0.3mol)および塩化メチレン500ミリリットルを導入した。これを磁気攪拌子を用いて攪拌しながら、窒素気流下かつ氷浴下、塩化アルミニウムを塩化水素が発生しなくなるまで徐々に加えた。反応終了後、反応液を攪拌しながら氷をいれたビーカーへ投入した。有機相を2回水洗したのち、さらに炭酸水素ナトリウム水溶液にて1回洗浄し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。乾燥剤を濾別後、塩化メチレンを留去してオイル状の化合物を得た。滴下ロートを接続した1リットル丸底

フラスコへ濃硫酸300ミリリットルを入れ、磁気攪拌子を用いて攪拌しながら、窒素雰囲気下、室温にて前記のオイル状化合物を徐々に滴下した。滴下後、80℃にて1時間攪拌し、得られた反応液を氷をいれたビーカーへ投入した。ジエチルエーテルにて3回抽出後、抽出液を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。乾燥剤を濾別後、ジエチルエーテルを留去し、残留物をシリカゲルカラムにて、展開液として塩化メチレンを用いて分離し、4, 7-ジイソプロピル-1-インダノンの粗生成物を50g (0.232mol)、収率77%で得た。

(2) 4, 7-ジイソプロピルインデンの製造

滴下ロート、ジムロートを接続した500ミリリットル丸底フラスコへ乾燥ジエチルエーテル200ミリリットルおよびリチウムアルミニウムハイドライド4.4g

(0.116mol)を入れ、磁気攪拌子を用いて攪拌しながら、窒素雰囲気下、室温にて前記の4, 7-ジイソプロピル-1-インダノン粗生成物50g (0.232mol)の乾燥ジエチルエーテル200ミリリットル溶液を徐々に滴下した。滴下後、氷冷下、反応溶液へ水200ミリリットルを加えた。ジエチルエーテルにて3回抽出後、抽出液を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。乾燥剤を濾別後、ジエチルエーテルを留去し、オイル状の化合物を得た。ディーンスターク(Dean-Stark)水分離器を接続した1リットル丸底フラスコへ前記のオイル状化合物、トルエン250ミリリットルおよびp-トルエンスルホン酸ピリジニウム3.0gを入れ、1時間加熱還流した。加熱後、反応溶液へ水300ミリリットルを加えた。分液ロートにて有機相を分離し、2回水洗後、得られた有機相を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。乾燥剤を濾別後、トルエンを留去し、4, 7-ジイソプロピルインデンの粗生成物を38.5g (0.19mol)、収率83%で得た。

(3) 4, 7-ジイソプロピル-2-インダノンの製造
滴下ロートを接続した300ミリリットルナスフラスコへギ酸81ミリリットルおよび30%過酸化水素水23ミリリットルを入れ、30~45℃を保ちながら前記の4, 7-ジイソプロピルインデン粗生成物28.5g

(0.143mol)を徐々に滴下した。室温にて一晚攪拌した後、減圧下でギ酸を留去した。1リットルナスフラスコへ残留物を移し、希硫酸(濃硫酸25gの水600ミリリットル溶液)を加え、水蒸気蒸留を行った。留出液をジエチルエーテルにて3回抽出後、抽出液を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。乾燥剤を濾別後、ジエチルエーテルを留去し、4, 7-ジイソプロピル-2-インダノンの粗生成物を10.2g (0.047mol)、収率33%で得た。

(4) 2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル)酢酸エチルの製造

攪拌装置および滴下ロート2個を接続した300ミリリットル三つ口フラスコを窒素置換した後、窒素気流下、

フラスコへ水素化ナトリウム(純度60%)1.4g (0.047mol)およびテトラヒドロフラン(THF)7ミリリットルを入れ、一方の滴下ロートへジエチルホスホノ酢酸エチル7.4g (0.033mol)およびTHF50ミリリットルを入れ、もう一方の滴下ロートへ4, 7-ジイソプロピル-2-インダノン6.0g (0.028mol)およびTHF50ミリリットルを入れた。攪拌しながら、氷冷下、ジエチルホスホノ酢酸エチルのTHF溶液を滴下し、さらに室温にて30分間攪拌した。次に、氷冷下、4, 7-ジイソプロピル-2-インダノンのTHF溶液を滴下し、さらに室温にて1時間攪拌した。攪拌終了後、水50ミリリットルを加え、反応液をジエチルエーテルにて3回抽出後、抽出液を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。乾燥剤を濾別後、ジエチルエーテルを留去し、2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル)酢酸エチルの粗生成物を7.69g (0.027mol)、収率97%で得た。

(5) 1-ブromo-2-(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))エタンの製造

攪拌装置、滴下ロートおよびジムロートを接続した300ミリリットル三つ口フラスコを窒素置換した後、窒素気流下、リチウムアルミニウムハイドライド1.05g (0.028mol)およびTHF50ミリリットルを入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下、前記の2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル)酢酸エチル7.69g (0.027mol)のTHF50ミリリットル溶液を、自然還流する速度にて徐々に滴下した。滴下後、さらに室温にて30分間攪拌し、希塩酸100ミリリットルを加えた。反応液をジエチルエーテル200ミリリットルにて抽出後、抽出液を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。乾燥剤を濾別後、ジエチルエーテルを留去し、1-ヒドロキシ-2-(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))エタンの粗生成物を6.13g (0.025mol)、収率93%で得た。滴下ロートを接続した300ミリリットルナスフラスコへ前記の1-ヒドロキシ-2-(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))エタンを移し、トリフェニルホスフィン6.60g (0.025mol)および塩化メチレン100ミリリットルを加えた。攪拌しながら、N-ブromoコハク酸イミド4.47g (0.025mol)を徐々に添加し、さらに室温にて1時間攪拌した。得られた反応液から、減圧下、塩化メチレンを留去し、残留物をシリカゲルカラムにて、展開液としてヘキサン/塩化メチレンの4/1(v/v)溶液を用いて分離し、1-ブromo-2-(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))エタンを5.2g (0.017mol)、収率63%で得た。

(6) 1-(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))-2-(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))エタンの製造

窒素置換した300ミリリットルのシュレンク管に、窒素気流下、4, 7-ジイソプロピルインデン3.3g

(0.017mol) および乾燥THF30ミリリットルを入れ、-78℃にて冷却下、3.04Mn-ブチルリチウムヘキサン溶液5.5ミリリットルを徐々に滴下した。さらに室温にて1時間攪拌した後、-78℃にて冷却下、1-プロモ-2-(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))エタンを5.2g (0.017mol) のTHF10ミリリットル溶液を徐々に滴下した。得られた反応液から、減圧下、溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムにて、展開液としてヘキサン/塩化メチレンの5/1 (v/v) 溶液を用いて分離し、1-(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))-2-(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))エタンを3.2g (0.075mol)、収率28%で得た。

(7) 1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウム(IV)ジクロリドの製造
窒素置換した300ミリリットルのシュレンク管に、窒素気流下、1-(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))-2-(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))エタン1.38g (3.24mmol) および乾燥ジエチルエーテル30ミリリットルを入れ、-78℃にて冷却下、3.04Mn-ブチルリチウムヘキサン溶液2.1ミリリットルを徐々に滴下した。さらに室温にて一晩攪拌した後、溶媒を留去し、残留したリチウム塩を乾燥ヘキサン100ミリリットルにて洗浄した後、ヘキサンを濾別した。リチウム塩の入っているシュレンク管へ脱水トルエン25ミリリットルを加え、-78℃にて冷却下、四塩化ハフニウム1.0g (3.1mmol) の乾燥トルエン50ミリリットル懸濁液を徐々に滴下した。さらに室温にて4時間攪拌した後、溶液を濾過し、濾液から、減圧下、溶媒を留去した。残留物へ乾燥ヘキサン20ミリリットルを加え、-78℃にて再結晶することにより、1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウム(IV)ジクロリドを0.6g (0.9mmol)、収率28%で得た。

【0057】該遷移金属化合物の¹H-NMRをCDCl₃を溶媒とし、日本電子(株)製EX-90を用いて測定した結果を、図1に示す。

【実施例2】プロピレン重合体の製造

攪拌装置付き1.4リットルステンレス製耐圧オートクレーブを50℃に加熱し、十分に減圧乾燥した後、乾燥窒素にて大気圧へ戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素トルエン400ミリリットル、メチルアルミノキサン(アルベマール社製トルエン溶液)をアルミニウム原子換算で2ミリモルを投入した。500rpmで攪拌を開始し、60℃まで5分間で昇温した後、さらに5分間攪拌した。これに、実施例1で製造した1,

2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウム(IV)ジクロリド1マイクロモルのトルエン溶液0.1ミリリットルを投入した。プロピレンを圧力7.0kg/cm²Gで連続的に供給し、1時間反応した。反応終了後、素早く未反応プロピレンを脱圧し、乾燥窒素でプロピレンをバージした後、反応混合物を多量のメタノール中に投入し、反応を停止させた。析出した白色ポリマーを濾過、乾燥させることにより、プロピレン重合体14.9gが得られた。得られたプロピレン重合体の評価結果を第1表に示す。

【実施例3】国際特許公開96-853号記載の方法により製造した(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)ビスインデンを用いて、実施例1(7)と同様に(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)ビスインデニルハフニウム(IV)ジクロリドを製造した。

【0058】実施例2において、1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウム(IV)ジクロリド1マイクロモルの代わりに(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)ビスインデニルハフニウム(IV)ジクロリド2マイクロモルとし、重合温度を80℃とした以外は、実施例2と同様にしてプロピレン重合体を製造した。プロピレン重合体28.8gが得られた。得られたプロピレン重合体の評価結果を第1表に示す。

【実施例4】実施例2において、1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウム(IV)ジクロリドの代わりに1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ジルコニウム(IV)ジクロリドとした以外は、実施例2と同様にしてプロピレン重合体を製造した。プロピレン重合体9.5gが得られた。得られたプロピレン重合体の評価結果を第1表に示す。

【比較例1】実施例2において、1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウム(IV)ジクロリド1マイクロモルの代わりに1, 2-エタンジイルビス(1-インデニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド5マイクロモルとし、重合温度を80℃とした以外は、実施例2と同様にしてプロピレン重合体を製造した。プロピレン重合体57.4gが得られた。得られたプロピレン重合体の評価結果を第1表に示す。

【比較例2】実施例2において、1, 2-エタンジイル(1-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))(2-(4, 7-ジイソプロピルインデニル))ハフニウム(IV)ジクロリド1マイクロモルの代わりに1, 2-エタンジイルビス((4, 7-ジメチルインデニル))

ジルコニウム (IV) ジクロリド 5 マイクロモルとし、プロピレン圧力を 1.0 k g / c m² G とし、重合時間を 30 分間とした以外は、実施例 2 と同様にしてプロピレン重合体を製造した。プロピレン重合体 5.3 g が得*

第 1 表

* られた。得られたプロピレン重合体の評価結果を第 1 表に示す。

【0059】

【表 1】

	プロピレン重合体物性			
	融 点 (°C)	数平均分子量 Mw	[mmmm] (%)	1 分子当たりの 末端二重結合数
実施例 2	113.7	5831	66.8	0.866
実施例 3	133.9	18000	80.5	0.698
実施例 4	133.4	15000	79.4	0.138
比較例 1	130.1	5204	81.0	0
比較例 2	135.5	6000	81.0	0.018

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、分子末端にビニル基を有するプロピレン重合体、および該重合体を効率よく製造できるプロピレン重合用触媒成分である遷移金属化合物、プロピレン重合用触媒並びにプロピレン重合体の製造※30

※方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた遷移金属化合物の ¹H-NMR チャート (CDCl₃ 溶媒) である。

【図 1】

